

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-130620

(43)Date of publication of application : 11.10.1979

(51)Int.Cl. C09B 48/00

(21)Application number : 53-037465 (71)Applicant : TOYO SODA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 01.04.1978 (72)Inventor : SHIBATA KATSUYA
HAMADA MOTOHIRO
IWAMOTO EIJI

(54) PREPARATION OF ALPHA -QUINACRIDONE PIGMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an α -pigment having improved weatherability, light and heat resistance, simply and rapidly, by dissolving crude quinacridone (Q) in dimethyl sulfoxide in the presence of a caustic alkali and water, and by diluting the solution to purify Q.

CONSTITUTION: One mole of crude quinacridone (Q) of formula is dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO) in the presence of 1.5W2.5 moles of a caustic alkali, preferably a potassium salt, and water in an amount of 6W8 times that of Q at 60W90° C for 1W3 hr. Insoluble matter is filtered off, if necessary, and the resulting solution is diluted with water to give the objective α -quinacridone pigment. The weight ratio of the water to DMSO is preferably 3:97W30:70.

EFFECT: Non-contamination with sulfonates in the absence of sulfuric acid.

⑫公開特許公報(A)

昭54-130620

⑪Int. Cl.²
C 09 B 48/00識別記号 ⑫日本分類
23 A 0⑬公開 昭和54年(1979)10月11日
庁内整理番号 6859-4H発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭α-型キナクリドン顔料の製造法

新南陽市大字富田4560番地 東
洋曹達工業株式会社内

⑮特 願 昭53-37465

⑯発 明 者 岩本英次

⑰出 願 昭53(1978)4月1日

新南陽市大字富田4560番地 東
洋曹達工業株式会社内

⑱発 明 者 柴田勝弥

⑲出 願 人 東洋曹達工業株式会社

新南陽市大字富田4560番地 東
洋曹達工業株式会社内

新南陽市大字富田4560番地

同 浜田基宏

明 細 書

ナクリドン顔料の製造法。

1. 発明の名称

α-型キナクリドン顔料の製造法

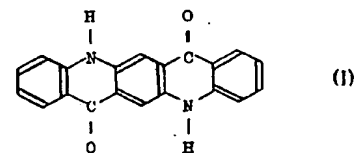
2. 特許請求の範囲

- (1) 粗製キナクリドンを経性アルカリ及び水の存在下にジメチルスルホキシドに溶解し、これを水を用いて希釈することを特徴とする微細粒子のα-型キナクリドン顔料の製造法、
- (2) 苛性アルカリが苛性ソーダ又は、苛性カリである特許請求の範囲(1)項記載のα-型キナクリドン顔料の製造法。
- (3) 苛性アルカリの使用量が粗製キナクリドン1モルに対して1.5～2.5モルである特許請求の範囲(1)項又は(2)項記載のα-型キナクリドン顔料の製造法。
- (4) 水とジメチルスルホキシドとの重量比が3～30:97～70である特許請求の範囲(1)項乃至(3)項のいずれかの項に記載のα-型キ

3. 発明の詳細な説明

本発明はα-型キナクリドン顔料の製造法に関するものである。更に詳しくは、任意の結晶相を有する粗製のキナクリドンを経性アルカリ及び水の存在下にジメチルスルホキシドに溶解し、これを水を用いて希釈し、耐候性等にとくに優れたα-型キナクリドン顔料を製造する方法に関するものである。

従来、構造式(I)で代表されるキナクリドンには三種の結晶相が存在し、それぞれα-型、β-型及びγ-型と称されている。



これらは、いずれも光輝ある鮮明な赤色又は紫色系の色調を有し、耐熱、耐候性及び耐薬品性等に優れた有機顔料であり、塗料、インク及び樹脂

着色等に広い用途を有する。

これらのうち、 α -型キナクリドン顔料を得るには、任意の結晶相を有するキナクリドンを一且濃硫酸に溶解し、これを水で希釈して結晶を析出させる方法が一般化されている。

しかしながら、この方法に於ては、キナクリドンを一且、濃硫酸に溶解するため、キナクリドンはスルホン化の影響を受け易い。このため水で希釈し結晶を析出させ、希アルカリで洗浄しても、得られる α -型キナクリドン顔料中には微量のキナクリドンスルホン化物が混在し、これが耐候性等の顔料特性を低下させる原因となっている。

また、この方法では、出発物質である粗製キナクリドン中に不純物が含まれている場合、その除去精製にはほとんど効果がない。

本発明者らは、叙上の情況に鑑み、耐候性等の顔料特性の優れた α -型キナクリドンの製造法を求めて鋭意研究した結果本発明を完成したものである。

本発明において用いる出発物質である粗製キナ

又はキナクリドンに対し20倍以上という多量のジメチルスルホキシドが必要になる。従ってある程度の水が必要であり、水をジメチルスルホキシドに対し3~30/70~70の重量比で使用するのがよい。この比が30/70以上になると再び溶解し難くなり、完溶には多量の溶媒が必要となる。

次に溶解条件であるが、溶解を容易に短時間で完了させるために、加熱下に溶解させることが効果的である。この際、ジメチルスルホキシドの熱分解及び水の容器内での還流を防止するため60~90℃の範囲で0.5~6時間、望ましくは1~3時間処理することが好ましい。なお、この溶解操作を、大気中で行うとアルカリの存在でキナクリドンの酸化がわずかであるが進行しキナクリドンキノンを生成する。この酸化を防止するために窒素雰囲気下に溶解を行うことが望ましい。

以上の条件下に得られたキナクリドン溶液は青紫色を呈して完全均一状に溶解している。この際、不溶性不純物が存在する場合は、フィルター等に

クリドンは従来周知の方法により製造される。

その粒子サイズの大小、結晶相の相異には何ら影響を受けない。また乾燥状態であっても湿潤状態のものであってもよい。

次に、溶媒として使用するジメチルスルホキシドは、完全無水である必要はなく、キナクリドンを均一に溶解するためにはアルカリと若干の水が必要なることから、10重量%程度の含水状態で使用することが出来、又冬期の凍結防止の目的からも含水物であることが望ましい。その使用量はキナクリドンに対し重量比で4~20倍量、望ましくは6~8倍量が適当である。

使用する苛性アルカリとしては、苛性ソーダ及び苛性カリ等が使用出来るが、特に苛性カリが効果的であり、その使用量は、キナクリドン1モルに対して1.5モル以上、望ましくは2~2.5モル比で使用する。これ以下の比率では完全に溶解させることは困難である。

以上の配合条件で配合を行っても、水が存在しないか少ない場合は、完全な溶解は困難であるか

て、これらを除去分離することが出来る。一度溶解したキナクリドンは、室温又はそれ以下に冷却しても再析出することなく終始溶液状を保つ。

かくして得られたキナクリドン溶液を水を用いて希釈することにより α -型キナクリドン顔料が得られる。

この水の使用量は、ジメチルスルホキシドに対して重量比で4~20倍、望ましくは5~10倍である。

この希釈は攪拌しながら室温又は水冷下に実施することが好ましい。次いで結晶分離、水洗、乾燥等は慣用の手段により行われる。

この様にして得られる、微細化されたキナクリドンの結晶相は、X-線回折の結果として、2 θ で6.2°, 14.1°, 25.8°及び28.0°の回折角の位置に大きい強度のピーク、12.4°, 16.6°及び28.8°の位置に弱い強度のピークをそれぞれ示し、 α -型キナクリドンのパターンと一致することから α -型キナクリドンと確認される。また、粒子のサイズは平均0.1~0.1 μ 程度である。

本発明には、次に列挙する作業工程上の利点と顔料特性上の利点がある。

- (i) キナクリドンは完全に均一な状態でジメチルスルホキシド中に溶解するため、不溶性の異物が混入した場合でも容易に濾過除去が可能で、濾液はそのまま顔料化出来、操作簡易なこと
- (ii) 原料となるキナクリドンの結晶相や粒子の大小は問わないこと
- (iii) 溶解に高温高压を必要とせず、短時間で終了するため作業性に優れること
- (iv) 得られる α -型キナクリドン顔料は、耐候性、耐光性、耐熱性に優れていること
- (v) 微細な精製された α -型キナクリドンの製造が可能なこと

次に本発明を実施例をもって更に詳細に説明する。

実施例 1

300 ml セパラブル・フラスコに粗製キナクリド

ン(粒子径10 μ 前後)120gと市販ジメチルスルホキシド200gを秤取し、窒素雰囲気下に室温で攪拌し十分に分散を行った。続いて苛性カリ10gを水10gに溶解したものを注入し、窒素雰囲気を保ちながら、湯浴上に70~80℃に加熱攪拌を1.5時間行くと、青紫色の溶液に変化した。次に、この溶液を温時、ガラス・フィルターを用いて吸引濾過を行い微量に存在する不溶性不純物等を除去し、室温まで冷却後、滴下ロートにうつし、はげしく攪拌された1ℓの冷水中に滴加すると直ちに鮮赤色の沈澱が生じた。全量滴加後室温下に30分攪拌を続けたのち、ガラス・フィルターを用いて濾過を行い、得られた赤色ケーキは、再びフラスコに戻し1ℓの熱水(90℃)で60分間分散洗浄後、再び濾過する。この操作を2回くり返し、最後に60℃に保った熱循環式乾燥機中で24時間乾燥して、赤色粉末19.8gを得た。X-線回折の結果2 θ で4.2°, 14.1°, 25.8°及び28.0°に大きな強度のピーク12.4°, 16.6°及び29.8°に弱い強度のピークが観測され、これ

は α -型キナクリドンのパターンと完全に一致することから α -型キナクリドンと認められた。電子顕微鏡写真(透過型2万倍)にて粒子状態を観察したところ0.01~0.05 μ の極めて微細な粒子状態であることが確認され、塗装試験の結果もめて着色力に富み、耐熱、耐光性も良好であった。

実施例 2

実施例1に示した配合にて、苛性カリを苛性ソーダ7.2gに置き換える以外は実施例1の場合と全く同様に処理を行うと、実施例1の場合と同様、青紫色の均一溶液が得られた。この溶液を実施例1に準じて冷水2ℓで希釈し結晶を析出させ後処理を行ったところ、実施例1と同様の赤色粉末19.7gを得た。このもののX-線回折図は α -型キナクリドンであることを示した。

特許出願人 東洋曹達工業株式会社